

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 8 6 9 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 8 6 9 2]

出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P006816

【提出日】 平成14年12月19日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 徳田 篤志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 高須 貴子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 瀬尾 哲史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 野村 亮二

【特許出願人】

【識別番号】 000153878

【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

【代表者】 山崎 舜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002543

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光装置の作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陰極と、陽極と、前記陽極に接し、かつ前記陽極に対して陰極側に設けられた正孔注入領域と、前記正孔注入領域および前記陰極の間に設けられた、電界を印加することで発光できる有機化合物を含む電界発光層とからなる有機発光素子を含む発光装置において、前記正孔注入領域はポリチオフェンを基本骨格とする有機溶媒に可溶な共役高分子によって構成され、かつ前記共役高分子は電子受容性有機化合物によって酸化されていることを特徴とする発光装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の発光装置において、前記電界発光層は少なくとも、前記正孔注入領域に接するように設けられた正孔輸送領域を含むことを特徴とする発光装置。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の発光装置において、前記電界発光層は少なくとも、前記正孔注入領域に接するように設けられた正孔輸送領域と、前記正孔輸送領域に接するように設けられた発光領域とを含むことを特徴とする発光装置。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の発光装置において、前記電界発光層は少なくとも、正孔注入領域に接するように設けられた正孔輸送領域と、前記正孔輸送領域に接するように設けられた発光領域と、前記発光領域に接するように設けられた電子輸送領域とを含むことを特徴とする発光装置。

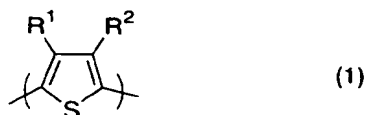
【請求項 5】

請求項 1 に記載の発光装置において、前記電界発光層は少なくとも、前記正孔注入領域に接するように設けられた正孔輸送領域と、前記正孔輸送領域に接するように設けられた発光領域と、前記発光領域に接するように設けられた電子輸送領域と、前記電子輸送領域に接するように設けられた電子注入領域とを含むことを特徴とする発光装置。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の発光装置において、前記共役高分子として下式 (1) で示される少なくとも一種のポリマーを用いることを特徴とする発光装置。

【化 1】

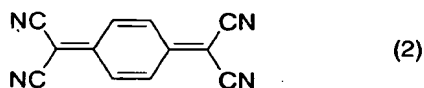


(式中、 R^1 、 R^2 は、同一、または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、または酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含有していても良い有機残基を表す。)

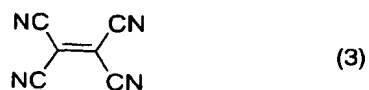
【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の発光装置において、前記電子受容性有機化合物は、下式 (2) から (9) で示される少なくとも一種の化合物を用いることを特徴とする発光装置。

【化 2】



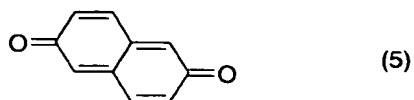
【化 3】



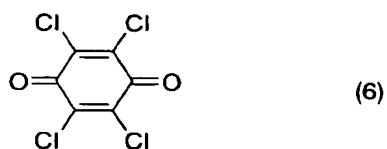
【化 4】



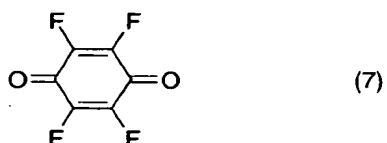
【化 5】



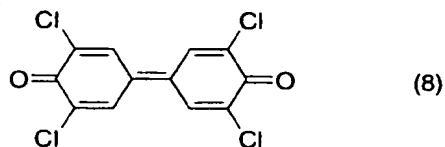
【化 6】



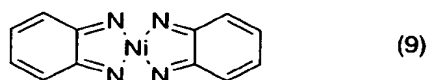
【化 7】



【化 8】



【化 9】



【請求項 8】

請求項 2 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の発光装置において、前記正孔輸送領域に含まれる正孔輸送材料に比べて最高被占分子軌道と最低空分子軌道とのエネルギー差が大きいブロッキング性材料が、前記正孔輸送領域と陰極の間の領域に含まれていることを特徴とする発光装置。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の発光装置において、前記電界発光層に三重項励起状態からの発光を呈する化合物が含まれていることを特徴とする発光装置。

【請求項 1 0】

請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか一項に記載の発光装置において、前記共役高分子は電気化学的に酸化されていることを特徴とする発光装置。

【請求項 1 1】

請求項 1 乃至請求項 1 0 のいずれか一項に記載の発光装置において、前記共役高分子は対応する単量体の電界重合により膜状に形成されていることを特徴とする発光装置。

【請求項 1 2】

請求項 1 乃至請求項 1 1 のいずれか一項に記載の発光装置を用いたことを特徴とする電気器具。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、陽極、陰極、および前記陽極と陰極との間にエレクトロルミネセンス（以下、「EL」と記す）と呼ばれる現象によって発光する薄膜を挟んだ構造からなる素子を基板上に備えた表示装置（以下、「発光素子」と記す）に係る技術分野および該発光素子を映像表示部に備えた電子機器に係る技術分野に属する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

映像表示用ディスプレイは、近代生活には欠かせない発光素子の一つであり、いわゆるテレビモニターに始まり、近年急速に発展した液晶ディスプレイや、今後の発展が期待されている有機ELディスプレイなど、用途に合わせて様々な形態をとる。特に液晶ディスプレイや有機ELディスプレイは低電圧で駆動する発光素子であり、省エネルギーの観点からも重要な映像表示ディスプレイである。

【0 0 0 3】

なかでも有機ELディスプレイは、次世代のフラットパネルディスプレイ素子と

して最も注目されている。

【0004】

有機ELディスプレイの発光機構は、電極間に発光体組成物から構成される薄膜（以下、「有機薄膜」と記す）を設置して電流を流すことにより、陰極から注入された電子および陽極から注入された正孔が発光体膜中の発光中心で再結合して分子励起子を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際に放出する光子を利用するものである。

【0005】

なお、発光体組成物が形成する分子励起子の種類としては、一重項励起状態と三重項励起状態が可能であるが、本明細書中ではどちらの励起状態が発光に寄与する場合も含むこととする。

【0006】

このような有機ELディスプレイ素子（以下、「有機EL素子」と記す）において、通常、有機薄膜は $1\mu\text{m}$ を下回るほどの薄膜で形成される。また、有機EL素子は、発光体膜そのものが光を放出する自発光型の素子であるため、従来の液晶ディスプレイに用いられているようなバックライトも必要ない。したがって、有機EL素子は極めて薄型軽量に作製できることが大きな利点である。

【0007】

また、例えば $100\sim 200\text{nm}$ 程度の有機薄膜において、キャリアを注入してから再結合に至るまでの時間は、発光体組成物膜のキャリア移動度を考えると数十ナノ秒程度であり、キャリアの再結合から発光までの過程を含めてもマイクロ秒以内で発光に至る。したがって、非常に応答速度が速いことも特長の一つである。

【0008】

さらに、有機EL素子はキャリア注入型の発光素子であるため、直流電圧での駆動が可能であり、ノイズが生じにくい。また、 100nm 程度の均一な超薄膜の有機薄膜を形成し、適切な有機材料を使用することによって、数Vの電圧で駆動させることも可能である。すなわち、有機EL素子は自発光型であり視野角が広いために視認性も良好であるのみならず、薄型軽量・高速応答性・直流低電圧駆

動などの特性を持ち合わせているため、次世代の発光素子として期待されている。

【0009】

前記したように、有機ELディスプレイの発光機構は、電極間に有機薄膜を設置して電流を流すことにより、陰極から注入された電子および陽極から注入された正孔が発光体膜中の発光中心で再結合して分子励起子を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際に放出する光子を利用するものである。従って、有機薄膜に効率よく正孔と電子を注入することが効率の良い発光素子を作製するための必要条件の一つである。

【0010】

典型的な有機EL素子の動作条件では、元来電気抵抗の高い有機薄膜に100 mA/cm²前後の電流が注入されている。このような高密度の電流注入を実現するためには、陽極からのホール注入障壁と陰極からの電子注入障壁を可能な限り小さくする必要がある。すなわち、陰極としては仕事関数の小さな金属を用い、陽極としては逆に仕事関数の大きい電極を選ばなければならない。陰極に関しては、さまざまな金属、あるいは合金を選択することによって、仕事関数を事実上任意に制御することが可能である。これに対し、一般的な有機EL素子では、陽極には透明性が求められるため、透明な導電性酸化物に限られるのが現状であり、安定性や透明度、抵抗率などを考慮すると、現時点ではインジウム-錫酸化物（以下、「ITO」と記す）に代表される幾つかの酸化物導電膜を選ばざるを得ない。

【0011】

ITO電極は酸化インジウムに錫をドーピングしたものであり、錫はインジウムの置換位置に入る。錫と若干の酸素欠陥がドナーとなり、伝導帯が部分的に満たされることによって導電性が発現する。ITOはスパッタ法やイオンビームスパッタ法、気相成長法などの手法によってガラス上に成膜され、錫のドーピング量を適切に選択することによって低抵抗な透明性の高い電極を製造することができる。

【0012】

しかしながら、ITOの表面は必ずしも平坦ではなく、このために有機EL素

子に用いられる有機薄膜との接触が悪化する、あるいは有機薄膜にピンホールを生み出すと指摘されている。これが有機EL素子劣化の理由の一つとされている。また、ITO膜の仕事関数は成膜時の履歴や表面処理によってある程度変化させることができるが、このような手法には限界がある。これが正孔注入障壁を低減させることを阻害している。

【0013】

ITO陽極からの正孔注入障壁を低減させる一つの手法として、ITO膜上にバッファ層を挿入することが知られている。バッファ層のイオン化ポテンシャルを最適化することによって、正孔注入障壁を下げるができる。このようなバッファ層を正孔注入層と言う。正孔注入層として機能するものとしては、大まかに分類すると金属酸化物、低分子有機化合物、および高分子系化合物とに分けられる。金属酸化物の例としては、酸化バナジウムや酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウムなどが知られている。低分子有機化合物の例としては、m-MTDATAに代表されるスターバースト型アミンや金属フタロシアニンなどが挙げられる。一方高分子系化合物材料としては、ポリアニリンやポリチオフェン誘導体などの共役高分子が知られている。

【0014】

【非特許文献1】

S.Tokito, et al., J. Pys. D1996, 29, pp2750-2753

【非特許文献2】

黒坂剛孝ら、信学技報、1998, 98, pp63-68

【非特許文献3】

Y.Shirota, et al., Appl. Phys. Lett., 1994, 65, pp807-809

【特許文献1】

米国特許第4, 720, 432号明細書

【非特許文献4】

S. A. VanSlyke, et al., Appl. Phys. Lett., 1996, 69, pp2160-2162

【非特許文献5】

Y. Yang, et al., Appl. Phys. Lett., 1994, 64, pp1245-1247

【非特許文献 6】

S. A. Carter, et al., Appl. Phys. Lett. 1997, 70, pp2067-2069

【0 0 1 5】

前記した材料を正孔注入層として用いることにより、正孔注入障壁が低減し、効率よく正孔が注入され、その結果、有機 E L 素子の効率や寿命が向上し、駆動電圧も低下させることができる。これらの中でも高分子系の材料は、スピンコート方やインクジェット法などの手法によって I T O 表面に成膜することができるのが大きな特徴である。特にインクジェット法は、液滴が基板に付着する位置を制御することによって、任意の微細パターンを形成することができること、低コストで簡便であるというメリットがあり、有機 E L 素子の作製技術として重要な役割を演じている。

【0 0 1 6】

このように、低コストかつ簡便なインクジェット法が適用可能な高分子系正孔注入材料は非常に有望な材料ではあるものの、以下に示すような問題点を有している。前記したポリアニリンやポリチオフェンなどの共役高分子は、それ自体ではほとんど導電性を示さず、カンファースルホン酸やポリ（スチレンスルホン酸）などの強酸と混合する、すなわちドーピングすることによって高い導電性が発現される。こうしてドーピングされた導電性共役高分子が正孔注入材料として機能するが、ドーピング剤（以下、「ドーパント」と記す。）として強酸を用いているため、正孔注入層と接触する有機薄膜および I T O に大きなダメージを与える可能性が高い。また、有機 E L 素子をテレビモニターなどに応用する場合、薄膜トランジスタ（以下、「T F T」と記す）が搭載されたアクティブマトリクス型の発光装置を採用することとなるが、T F T を搭載した基板上に前記したような強酸を含む正孔注入材料を成膜すると T F T 特性に大きな悪影響を及ぼす。

【0 0 1 7】

さらに、従来から正孔注入材料として用いられている前記高分子系材料は有機溶媒に不溶であり、強酸であるスルホン酸によってドーブされた後、水懸濁液として供されている。このため、撥水性の基盤上にインクジェット法やスピンコート法などで成膜した場合、懸濁液が均一に分散せず、その結果正孔注入層の膜質

にむらが生じ、均一な薄膜を形成することが困難である。特に T F T を搭載した基板上では、各画素間を絶縁するために用いられる絶縁体は多くの場合親油性、すなわち撥水性であるため、均一な薄膜を形成することは必ずしも容易ではない。

【0018】

このように、高分子系正孔注入材料は、低コストで簡便であるインクジェット法やスピコート法を適応できる利点があり、かつ有機 E L 素子の特性を向上することができるものの、これまでに採用されている高分子系正孔注入材料は前記したように根本的に大きな問題を抱えており、改善の余地が残る材料である。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、有機 E L 素子の特性を向上させ、かつ接触する有機薄膜や I T O 膜に悪影響を及ぼさない高分子系正孔注入材料を提供すること、ならびに本材料を用いて有機 E L 発光素子を作製する手法を提供することを課題とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

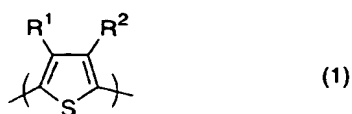
本発明の要旨は、まずポリチオフェン誘導体を基本骨格とする共役高分子に適切かつ妥当な側鎖を導入して有機溶媒に可溶化させ、強酸や酸化剤を用いずに、電子受容性有機化合物によって高分子主鎖をドーピングすることである。こうして主鎖が酸化されて導電性が付与された高分子を I T O などの陽極上に成膜し、正孔注入層を形成する。その後、有機 E L 素子を構成する各機能層を積層し、最終的には陰極を形成することで有機 E L 素子を作製する。これにより、正孔注入層と接する各機能層や陽極へのダメージを低減させて素子の特性を向上させ、また有機溶媒に可溶な高分子を用いることで撥水性の基板への成膜を可能とする。

【0021】

上述したポリチオフェンを基本骨格とする共役高分子としては、下式（1）で示される少なくとも一種の化合物が推奨される。

【0022】

【化10】



【0023】

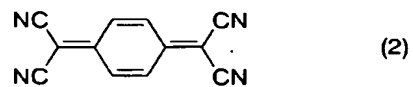
式中、 R^1 、 R^2 は、同一、または異なってもよく、水素原子、または酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含有していても良い有機残基を表す。より具体的には、炭素数4から30の脂肪族炭化水素基（*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘプチル基、2,6-ジメチルヘプチル基、1-エチルペンチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ヘプタデシル基など）、炭素数4から10の脂環式炭化水素基（シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基など）が挙げられる。あるいは、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などの芳香族基であってもよい。なお、これらの芳香族基は、水素原子が炭化水素基などによって置換されていても良い。また、これらの芳香族基は、炭素数1から5のアルキレン基を介してカルボニル基と結合していてもよい。この他、複素環を有する基であっても良い。また、上記置換基は、酸素原子や硫黄原子、窒素原子、あるいは珪素原子によってチオフェン骨格と結合していても良い。

【0024】

電子受容性有機化合物としては、下式(2)から下式(9)で示される不飽和化合物、あるいは芳香族化合物を用いることが好ましい。なお、共役高分子はドーピングすることによって多くの場合、極性の高い有機溶媒に対する溶解性が向上するため、これらの電子受容性有機化合物にアルキル側鎖などを導入する必要性は高くない。

【0025】

【化 1 1】



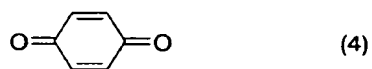
【0026】

【化 1 2】



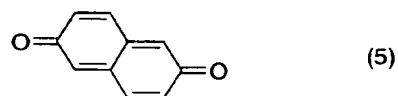
【0027】

【化 1 3】



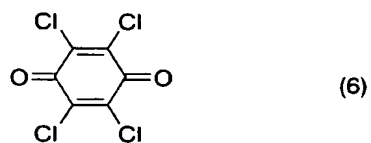
【0028】

【化 1 4】



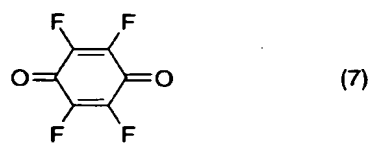
【0029】

【化 1 5】



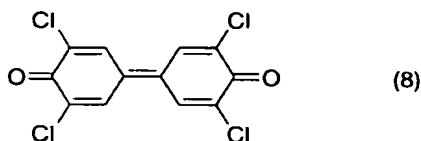
【0030】

【化 1 6】



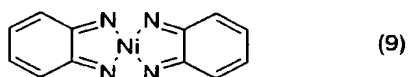
【0031】

【化 17】



【0032】

【化 18】



【0033】

上記した本発明において機能層とは、電子注入材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、正孔阻止材料、電子阻止材料、発光材料、その他のキャリアの再結合に寄与する有機化合物もしくは無機化合物またはこれらの積層体を指す。また発光材料としては、有機化合物であると無機化合物であっても良い。さらに発光性材料としては、一重項励起により蛍光を発する材料を用いても良いし、三重項励起により燐光を発する材料を用いても良い。

【0034】

本発明において、前記正孔注入層を陽極上に成膜する場合、前記共役高分子を成膜した後に主鎖を酸化しても良く、また逆に、高分子主鎖を酸化した後に成膜しても良い。また、酸化していない状態、すなわちドーピングする前に可溶な高分子を用いるだけでなく、酸化前には不溶であっても酸化後に可溶化する高分子を用いても良い。

【0035】

前記共役高分子を陽極上に成膜する手法としては、ラングミュアーブロッジェット法（LB法）、単分子積層膜法、ディップコーティング法、スピコート法、インクジェット法、印刷法などを用いることができる。

【0036】

なお、前記共役高分子を正孔注入層として成膜した後に各機能層を積層し、最終

的に陰極を形成するが、各機能層の積層はラングミュアープロジェクト法（LB法）、単分子積層膜法、ディップコーティング法、スピコート法、インクジェット法、印刷法などの湿式のみならず、蒸着法やスパッタ法なども適用することもできる。陰極の作製は、蒸着法、およびスパッタ法を適用する。これにより、有機EL素子ならびにこれを含む発光素子を作製する。

【0037】

本発明は、パッシブマトリクス型の発光装置の作製についてもアクティブマトリクス型の発光装置の作製についても実施することが可能であり、特に発光装置の形態に限定されるものではない。また、被処理基体はITOに限ったものではなく、紙、高分子膜、ガラスを含む無機酸化物板などを用いることができる。

【0038】

【発明の実施の形態】

〔実施の形態1〕

本実施の形態では、本発明に適した正孔注入材料の構造を示す。図1中の式（1）に示す化合物はポリチオフェン誘導体である。置換基 R^1 、 R^2 としては、有機溶媒に対する溶解性を付与するためには直鎖、あるいは分岐構造を持つ炭素数4以上のアルキル基、好ましくは炭素数4から6の直鎖あるいは分岐構造を持つ脂肪族炭化水素基、もしくは炭素数4から6の脂環式炭化水素基が良い。あるいは、脂肪族炭化水素基、または脂環式炭化水素基を有するベンゼン環、もしくは縮合芳香環を導入することもできる。また、電子欠如型のヘテロ芳香環、たとえばピリジン環やキノキサリン環を導入し、さらに炭素数4以上の脂肪族炭化水素基、または炭素数4から10の脂環式炭化水素基を前記ヘテロ芳香環に導入すればよい。これらのポリマーは、対応するチオフェン誘導体を電気化学的に酸化重合する、あるいは酸化剤を用いて化学的に酸化重合することで合成される。なお、前記置換基は R^1 、 R^2 の両方に導入することが好ましい。これは、酸化重合では重合の位置選択性が低いため、重合位置をチオフェン環の2、5位に制御させるためであり、また、重合位置を2、5位に制御することによって、ポリマーの導電性を向上させるためである。なお、前記置換基 R^1 、 R^2 は必ずしも同一である必要は無い。これにより、高分子の主鎖構造に不規則性が生じ、溶解性の向上が

図られるからである。さらに、重合反応は単一のチオフェン誘導体のみを用いる必要は無く、二つ以上のチオフェン誘導体を同時に用い、複数のチオフェン誘導体ユニットを主鎖に有するポリマー、すなわち共重合体を用いても構わない。不規則に複数のチオフェンユニットが配列することによって共重合体の主鎖構造に不規則性が生じ、溶解性の向上が見込まれるからである。

【0039】

一方、電子受容性の有機化合物による酸化を容易にするためには、電子供与性の置換基を R^1 と R^2 に導入すればよい。具体的には、酸素原子や硫黄原子、窒素原子、珪素原子を介して直鎖、あるいは分岐構造を有する脂肪族炭化水素基、もしくは脂環式炭化水素基を導入すればよい。具体的には、アルコキシ基、チオアルキル基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルシリル基、好ましくは炭素数4から6のアルコキシ基、チオアルキル基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルシリル基が良い。また、これらの置換基を核置換基としても芳香族置換基を直接、あるいは前期ヘテロ原子を介して導入しても構わない。さらに、ベンゾチオフェンのように、チオフェンの3, 4位を各種芳香環と縮合させることによって π 共役系を拡張することも有効である。これらのポリマーは、対応するチオフェン誘導体を電気化学的に酸化重合する、あるいは酸化剤を用いて化学的に酸化重合することで合成される。なお、前記置換基は R^1 、 R^2 の両方に導入することが好ましい。これは、酸化重合では重合の位置選択性が低いため、重合位置をチオフェン環の2, 5位に制御させるためであり、また、重合位置を2, 5位に制御することによって、ポリマーの導電性を向上させるためである。なお、前記置換基 R^1 、 R^2 は必ずしも同一である必要は無い。これにより、高分子の主鎖構造に不規則性が生じ、溶解性の向上が図られるからである。さらに、重合反応は単一のチオフェン誘導体のみを用いる必要は無く、二つ以上のチオフェン誘導体を同時に用い、複数のチオフェン誘導体ユニットを主鎖に有するポリマー、すなわち共重合体を用いても構わない。不規則に複数のチオフェンユニットが配列することによって共重合体の主鎖構造に不規則性が生じ、溶解性の向上が見込まれるからである。

【0040】

〔実施の形態 2〕

本実施の形態では、正孔注入材料として用いる前記共役高分子を酸化する、すなわちドーピングするための電子受容性有機化合物、並びにドーピングの手法について記述する。

【0041】

図1の式(2)から(9)は、前記共役高分子を酸化するための電子受容性有機化合物の例である。速やかに前記共役高分子主鎖を酸化するためには、電子受容性を有する不飽和化合物、あるいは芳香族化合物を用いることが好ましい。なお、共役高分子はドーピングすることによって多くの場合、極性の高い有機溶媒に対する溶解性が向上するため、電子受容性有機化合物にアルキル側鎖などを導入する必要性は高くない。あるいは、化合物(2)から化合物(9)の構造を有する有機化合物が側鎖に導入された高分子を用いることも可能である。

【0042】

ドーピング法としては、極性溶媒中、前記共役高分子を前記電子受容性化合物と混合すればよい。極性溶媒とは、DMFやNMP、DMAcやDMSOなどが挙げられる。混合した後、溶液を基板に塗布することになるが、この場合にはスピンコーティング法、インクジェット法やディップコーティング法、LB法、スプレー法などを用いることができる。

【0043】

あるいは、あらかじめ有機溶媒に溶解させた未ドーピングの前記共役高分子を基盤に塗布し、この後に前記電子受容性化合物が溶解した溶液に基盤を浸しても良い。別の手法として、あらかじめ有機溶媒に溶解させた前記未ドーピングの共役高分子を基板に塗布し、この後に減圧下、前記電子受容性化合物の蒸気に接触させても良い。

【0044】

なお、電子受容性化合物を用いる代わりに、電気化学的にドーピングすることも可能である。例えば、極性溶媒にテトラブチルアンモニウム塩や金属過塩素酸塩などの支持電解質を溶解した後、前記ポリマーを溶解し、その後作用電極と対極を溶液に挿入した後に適切かつ妥当な電位で酸化する。適切かつ妥当な電位とは

前記共役高分子の主鎖が酸化される電位であり、サイクリックボルタメトリー（以下、「CV」と記す。）によって容易に決定することができる。あるいは、あらかじめ有機溶媒に溶解させた前記共役高分子をITOや金属などの導電性基板に塗布し、この後にテトラブチルアンモニウム塩や金属過塩素酸塩などの支持電解質を溶解させた極性溶媒に基板を浸し、対極を溶液に挿入し、主鎖が酸化される電位で酸化しても良い。

【0045】

〔実施の形態3〕

本実施の形態では、実施の形態1～2で示した材料、手法を適用して作製した、正孔注入層が積層された基板上に各機能層を積層する手法について述べる。

【0046】

ITOが塗布された基板としては、石英やガラスのみならず、紙やプラスチック樹脂なども用いることができる。また、TFTがあらかじめ搭載された基板を用いることも可能である。実施の形態1から2で示した共役高分子、ならびに電子受容性有機化合物を採用し、実施の形態2で示した手法によって正孔注入層を該基板上に少なくとも一層積層させる。

【0047】

この後、各機能層を積層させる。機能層としては正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層、電子阻止層が挙げられる。これらの機能層は、スピンコート法、ディップコーティング法、LB法、単分子膜積層法、スプレー法などの湿式法だけでなく、真空蒸着法、スパッタリングなどの乾式法も採用することができる。この後、陰極を真空蒸着法、スパッタリングなどの手法を用いて作製し、作製した素子をガラスなどによって封止することによって素子が完成する。

【0048】

〔実施の形態4〕

本実施の形態は、本発明を実施して作製しうる発光装置の一例について、図2を用いて説明する。図2（A）に示す画素構成において、101はデータ信号線、102はゲート信号線、103は電源線、104はスイッチング用のTFT（

スイッチング T F T という。以下、同じ)、105 は電荷保持用のコンデンサ、106 は発光素子に電流を供給するための駆動用 T F T (駆動 T F T という。以下、同じ)、107 は駆動 T F T のドレインに接続された画素電極であり、画素電極 107 は発光素子の陽極として機能する。また、112 は対向電極であり、対向電極 112 は発光素子の陰極として機能する。

【0049】

このときの A-A' における切断面に相当する図面を図 2 (B) に示す。図 2 (B) において、110 は基体であり、ガラス基体、石英基体、プラスチック基体その他の透光性基体を用いることができる。基体 110 の上には半導体プロセスを用いて駆動 T F T 106 が形成される。また、駆動 T F T 106 に接続されるように形成された画素電極 107 の端部及び少なくとも駆動 T F T 及びスイッチング T F T を覆い隠すように、格子状にパターン化された絶縁体 108 が設けられる。

【0050】

これら画素電極 107 の上には、前記実施の形態 1~2 で示した材料と手法を用いて正孔注入層 111a~111c が形成され、その後実施の形態 3 で示したように発光層をはじめとする機能層 114a~114c が積層される。なお、ポリマーを基板に塗布した後に電気化学的にドーピングをする際、画素電極 107 自身が作用電極として機能することとなる。その後、陰極として機能する対向電極 112 及びパッシベーション膜 113 が設けられる。機能層 114a~114c は、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層、電子阻止層、その他のキャリアの再結合に寄与する有機化合物もしくは無機化合物またはこれらの積層体を指す。

【0051】

また、対向電極 112 としては、周期表の 1 族もしくは 2 族に属する元素を含むアルミニウム膜もしくは銀薄膜等を用いることができるが、本実施の形態の場合、発光層を含む機能層 114a~114c から発した光を透過する必要があるため、膜厚を 50 nm 以下にすることが望ましい。また、パッシベーション膜 113 としては、窒化シリコン膜、窒化アルミニウム膜、ダイヤモンドライクカー

ボン膜その他の水分や酸素に高いブロッキング性を示す絶縁膜を用いることができる。

【0052】

本発明では、有機溶媒に可溶な、ドーパされた共役高分子を正孔注入層として用いるわけである。前記したようにTF T基板は必ずしも親水性が高くない。また、従来から正孔注入材料として用いられている共役高分子は水懸濁液として供されている。従って、親水性に乏しいTF T基板のITO表面に共役高分子を組成物とする正孔注入層の薄膜を形成するためには、基板の洗浄に多くのステップが要求される。以上のことを鑑みると、本発明を実施することによって、親水性に乏しいTF T基板上に容易に正孔注入層を形成できることから、低コストかつ簡便な手法でスループットの高い有機EL素子を生産することが可能となる。また本発明では、ドーピングするための材料は強酸成分を含まないため、素子の劣化を抑制することになり、当該発光装置の信頼性も向上させることができる。

【0053】

〔実施の形態5〕

本実施の形態は、本発明を実施して作製しうる発光装置の一例について、図3を用いて説明する。図3（A）に示す画素構成において、201はデータ信号線、202はゲート信号線、203は電源線、204はスイッチングTF T、205は電荷保持用のコンデンサ、206は駆動TF T、207は駆動TF Tのドレイン電極、208は駆動TF Tのドレイン電極に接続された画素電極であり、画素電極208は発光素子の陽極として機能する。この画素電極208は、発光層から発した光が透過しうるように、可視光に対して透明な導電膜を用いることが好ましく、ITO（酸化インジウムと酸化スズの化合物）や酸化インジウムと酸化亜鉛の化合物といった酸化物導電膜を用いることが好ましい。また、212は、対向電極であり、対向電極512は発光素子の陰極として機能する。

【0054】

A-A'における切断面に相当する図面を図3（B）に示す。図3（B）において、210は基体であり、ガラス基体、石英基体、プラスチック基体その他の透光性基体を用いることができる。基体210の上には半導体プロセスを用いて

駆動TF T 206が形成される。また、駆動TF T 206に接続されるように形成された画素電極208の端部及び少なくとも駆動TF T及びスイッチングTF Tを覆い隠すように、格子状にパターン化された絶縁体209が設けられる。

【0055】

これら画素電極208の上には前記実施の形態1～2で示した材料と手法を用いて正孔注入層211a～211cが形成される。なお、ポリマーを基板に塗布した後に電気化学的にドーピングをする際、画素電極自身が作用電極として機能することとなる。その後実施の形態3で示したように発光層をはじめとする機能層214a～214cが積層される。機能層214a～214cは、キャリア注入層、キャリア輸送層、キャリア阻止層、発光層その他のキャリアの再結合に寄与する有機化合物もしくは無機化合物またはこれらの積層体を指す。この機能層214a～214cの積層構造及び材料は、公知の材料を用いても良い。

【0056】

また、対向電極212としては、周期表の1族もしくは2族に属する元素を含むアルミニウム膜もしくは銀薄膜等を用いることができる。また、パッシベーション膜513としては、窒化シリコン膜、窒化アルミニウム膜、ダイヤモンドライクカーボン膜その他の水分や酸素に高いブロッキング性を示す絶縁膜を用いることができる。

【0057】

本発明では、有機溶媒に可溶な、ドーパされた共役高分子を正孔注入層として用いるわけである。前記したようにTF T基板は必ずしも親水性が高くない。また、従来から正孔注入材料として用いられている共役高分子は水懸濁液として供されている。従って、親水性に乏しいTF T基板のITO表面に共役高分子を組成物とする正孔注入層の薄膜を形成するためには、基板の洗浄に多くのステップが要求される。以上のことを鑑みると、本発明を実施することによって、親水性に乏しいTF T基板上に容易に正孔注入層を形成できることから、低コストかつ簡便な手法でスループットの高い有機EL素子を生産することが可能となる。また本発明では、ドーピングするための材料は強酸成分を含まないため、素子の劣化を抑制することになり、当該発光装置の信頼性も向上させることができる。

【0058】

〔実施の形態6〕

本実施の形態では、発光体の形成から発光素子の封止までの工程を自動化したマルチチャンバー方式の製造装置の例を図4に示す。図4において、11は受け入れ基板の仕込室、12、14a、18、24は各室（チャンバー）へ被処理基板を搬送する搬送室（共通室ともいう。）、15、17、21は各搬送室間で基板の受け渡しを行う受渡室、29は処理済み基板の取出室である。また、13は前処理室であり、予め基板上の電極表面の清浄化もしくは仕事関数の調整が行われる。

【0059】

16Aはドーピングされた共役高分子を基板上の電極へスピンコートによって塗布するためのスピンコーター室、16Bは未ドーピングの共役高分子を基板上の電極へスピンコート法によって塗布するためのスピンコーター室である。一方、未ドーピングの共役ポリマーを電気化学的に酸化する場合には、未ドーピングの共役ポリマーが塗布された基板は電解前処理室16Cへ搬送され、ここで基板は縦向き、すなわち被処理面が重力方向に対して平行になるように設置され、その後電解室16Dへ搬送される。基板は16Dにおいて支持電解質溶液が入った電解槽へ浸され、そのまま基板上の電極へ定電位、あるいは定電流条件下通電を行い、電気化学ドーピングが行われる。このようにして正孔注入層が基板上に作製される。この後基板は再び電解前処理室16Cへ移送され、洗浄後、被処理面が水平面と平行に位置するように設置される。

【0060】

正孔注入層が基板上に作成された基盤は受渡室15を経由して搬送室14aへ運ばれる。搬送室14aに接続されている成膜室16Eから16Hでは、前記各機能層、および電極が積層される。これらの機能層および電極はスピンコート法や蒸着法、スパッタ法などによって作製され、各成膜室は成膜法に対応する仕様とすることができる。なお、陰極の作製では、蒸着法の場合はX線、電子線等の放射線によってTFT及び発光性材料が劣化することが懸念されるため、スパッタ法による成膜室とすることが望ましい。任意の機能層を積層した後、被処理基

板は受渡室 21 を経て搬送室 24 へ移動される。27 は封止用の封止基板をストックするための封止基板ロード室、25 はシール材を形成するためのデイスペンサ室、26 は被処理基板と封止基板とを貼り合わせて発光素子を封止するための封止室である。

【0061】

図 4 の製造装置において、各チャンバーはそれぞれゲート弁で仕切られ、他のチャンバーとの間を密閉遮断することができる。さらに各チャンバーはそれぞれ真空排気ポンプに連結されており、真空を維持することも不活性ガスを導入して減圧雰囲気とすることもできるようになっている。当然のことながら、大気圧の不活性ガスの元で成膜することも可能である。真空排気ポンプとしては、磁気浮上型のターボ分子ポンプ、クライオポンプまたはドライポンプを用いることができる。また、導入する不活性ガスは予め精製器等を通して十分に高純度化しておくことが望ましい。

【0062】

なお、図 4 に示す製造装置の構成は、あくまで一例であり、本発明を何ら限定するものではない。本実施の形態は、本発明である発光装置の作製方法を実施するための正孔注入層の作成装置をマルチチャンバー方式の製造装置に組み合わせることが可能であることを示すものである。

【0063】

〔実施の形態 7〕

本実施の形態では、本発明を実施して作製した発光装置の全体の構成について、図 5 を用いて説明する。図 5 は、薄膜トランジスタが形成された素子基板をシーリング材によって封止することによって形成された発光装置の上面図であり、図 5 (B) は、図 5 (A) の B-B' における断面図、図 5 (C) は、図 4 (A) の A-A' における断面図である。

【0064】

基板 81 上には、画素部（表示部）82、該画素部 82 を囲むように設けられたデータ線駆動回路 83、ゲート線駆動回路 84a、84b 及び保護回路 85 が配置され、これらを囲むようにしてシール材 86 が設けられている。画素部 82

は本発明を実施して作製した発光素子を備える。シール材 86 としては、紫外線硬化樹脂、エポキシ樹脂その他の樹脂を用いることが可能であるが、できるだけ吸湿性の低い材料を用いることが望ましい。なお、シール材 86 は、データ線駆動回路 83、ゲート線駆動回路 84a、84b 及び保護回路 85 の一部に重畳させて設けても良いし、これらの回路を避けて設けても良い。

【0065】

そして、シール材 86 を用いてシーリング材 87 が接着され、基板 81、シール材 86 及びシーリング材 87 によって密閉空間 88 が形成される。シーリング材 87 としては、ガラス材、金属材（代表的にはステンレス材）、セラミックス材、プラスチック材（プラスチックフィルムも含む）を用いることができる。また、絶縁膜のみで封止することも可能である。

【0066】

なお、シーリング材 87 として、基板 81 と異なる材料を用いた場合、熱膨張係数の違いからシール材 86 の密着性を損なう可能性がある。従って、シーリング材 87 としては、トランジスタが形成される基板 81 と同一材料のものをを用いることが望ましい。換言すれば、基板 81 と同一の熱膨張係数を有する基体を用いることが望ましい。本実施の形態では、基板 81 及びシーリング材 87 の材料としてガラスを用い、さらにシーリング材 87 は、基板 81 が薄膜トランジスタの作製過程における熱履歴と同一の熱履歴を通すことにより熱膨張係数を揃える。

【0067】

シーリング材 87 には予め凹部の中に吸湿剤（酸化バリウムもしくは酸化カルシウム等）89 が設けられ、上記密閉空間 88 の内部において、水分や酸素等を吸着して清浄な雰囲気を保ち、EL 層の劣化を抑制する役割を果たす。この凹部は目の細かいメッシュ状のカバー材 90 で覆われており、該カバー材 90 は、空気や水分は通し、吸湿剤 89 は通さない。なお、密閉空間 88 は、窒素もしくはアルゴン等の希ガスで充填しておけばよく、不活性であれば樹脂もしくは液体で充填することも可能である。

【0068】

また、基板 81 上には、データ線駆動回路 83 及びゲート線駆動回路 84a、

84bに信号を伝達するための端子部91が設けられ、該端子部91へはFPC（フレキシブルプリントサーキット）92を介してビデオ信号等のデータ信号が伝達される。端子部91の断面は、図5（B）の通りであり、ゲート配線もしくはデータ配線と同時に形成された配線93の上に酸化物導電膜34を積層した構造の配線とFPC92側に設けられた配線95とを、導電体96を分散させた樹脂97を用いて電氣的に接続してある。なお、導電体96としては、球状の高分子化合物に金もしくは銀といったメッキ処理を施したものをを用いれば良い。

【0069】

本実施の形態において、保護回路85は端子部91とデータ線駆動回路83との間に設けられ、両者の間に突発的なパルス信号等の静電気が入った際に、該パルス信号を外部へ逃がす役割を果たす。その際、まず瞬間的に入る高電圧の信号をコンデンサによって鈍らせ、その他の高電圧を薄膜トランジスタや薄膜ダイオードを用いて構成した回路によって外部へと逃がすことができる。勿論、保護回路は、他の場所、例えば画素部82とデータ線駆動回路83との間や画素部82とゲート線駆動回路84a、84bの間などに設けても構わない。

【0070】

〔実施の形態8〕

本発明を実施して得た発光装置を表示部に組み込むことによって電子機器を作製することができる。電子機器としては、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）、ナビゲーションシステム、音響再生装置（カーオーディオ、オーディオコンポ等）、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的にはDigital Versatile Disc（DVD）等の記録媒体を再生し、その画像を表示するディスプレイを備えた装置）などが挙げられる。それらの電子機器の具体例を図6に示す。

【0071】

図6（A）はテレビであり、筐体2001、支持台2002、表示部2003、スピーカー部2004、ビデオ入力端子2005等を含む。本発明は表示部2

003に適用することができる。なお、パソコン用、TV放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用のテレビが含まれる。

【0072】

図6（B）はデジタルカメラであり、本体2101、表示部2102、受像部2103、操作キー2104、外部接続ポート2105、シャッター2106等を含む。本発明は、表示部2102に適用することができる。

【0073】

図6（C）はノート型パーソナルコンピュータであり、本体2201、筐体2202、表示部2203、キーボード2204、外部接続ポート2205、ポインティングマウス2206等を含む。本発明は、表示部2203に適用することができる。

【0074】

図6（D）はモバイルコンピュータであり、本体2301、表示部2302、スイッチ2303、操作キー2304、赤外線ポート2305等を含む。本発明は、表示部2302に適用することができる。

【0075】

図6（E）は記録媒体を備えた携帯型の画像再生装置（具体的にはDVD再生装置）であり、本体2401、筐体2402、表示部A2403、表示部B2404、記録媒体（DVD等）読み込み部2405、操作キー2406、スピーカ部2407等を含む。表示部A2403は主として画像情報を表示し、表示部B2404は主として文字情報を表示するが、本発明は表示部A、B2403、2404に適用することができる。なお、記録媒体を備えた画像再生装置には家庭用ゲーム機器なども含まれる。

【0076】

図6（F）はゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）であり、本体2501、表示部2502、アーム部2503を含む。本発明は、表示部2502に適用することができる。

【0077】

図6（G）はビデオカメラであり、本体2601、表示部2602、筐体260

3、外部接続ポート 2604、リモコン受信部 2605、受像部 2606、バッテリー 2607、音声入力部 2608、操作キー 2609等を含む。本発明は、表示部 2602に適用することができる。

【0078】

図6（H）は携帯電話であり、本体 2701、筐体 2702、表示部 2703、音声入力部 2704、音声出力部 2705、操作キー 2706、外部接続ポート 2707、アンテナ 2708等を含む。本発明は、表示部 2703に適用することができる。なお、表示部 2703は黒色の背景に白色の文字を表示することで携帯電話の消費電流を抑えることができる。

【0079】

以上の様に、本発明を実施して得た表示装置は、あらゆる電子機器の表示部として用いても良い。

【0080】

【発明の効果】

本発明により、酸成分を含まない、有機溶媒に可溶な共役高分子を基本骨格とする正孔注入材料を設計、合成することができる。酸成分を含まないため、正孔注入材料と接触する有機薄膜やITO膜、TFTの特性に悪影響を及ぼすことを避けることができる。また、本発明で得られる正孔注入材料は有機溶媒に可溶であるため、撥水性の高い、すなわち親油性の高い基板上にも均一に塗布することができる。このため、これまでの有機EL素子の特性や信頼性を大幅に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を実施する際に用いる共役高分子およびドーパントの構造式。

【図2】 本発明を実施して作製しうる発光装置の図。

【図3】 本発明を実施して作製しうる発光装置の図。

【図4】 本発明の実施して作製しうる発光装置の製造方法を示す図。

【図5】 本発明を実施して得られる発光装置の外観を示す図。

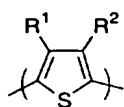
【図6】 本発明を実施して得られる発光装置を備えた電子機器の一例を示す

図。

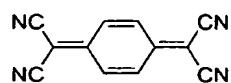
【書類名】

図面

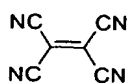
【図 1】



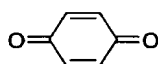
(1)



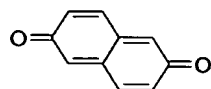
(2)



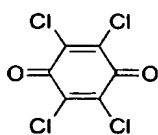
(3)



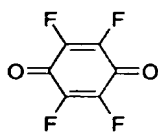
(4)



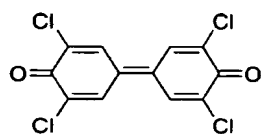
(5)



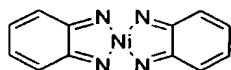
(6)



(7)

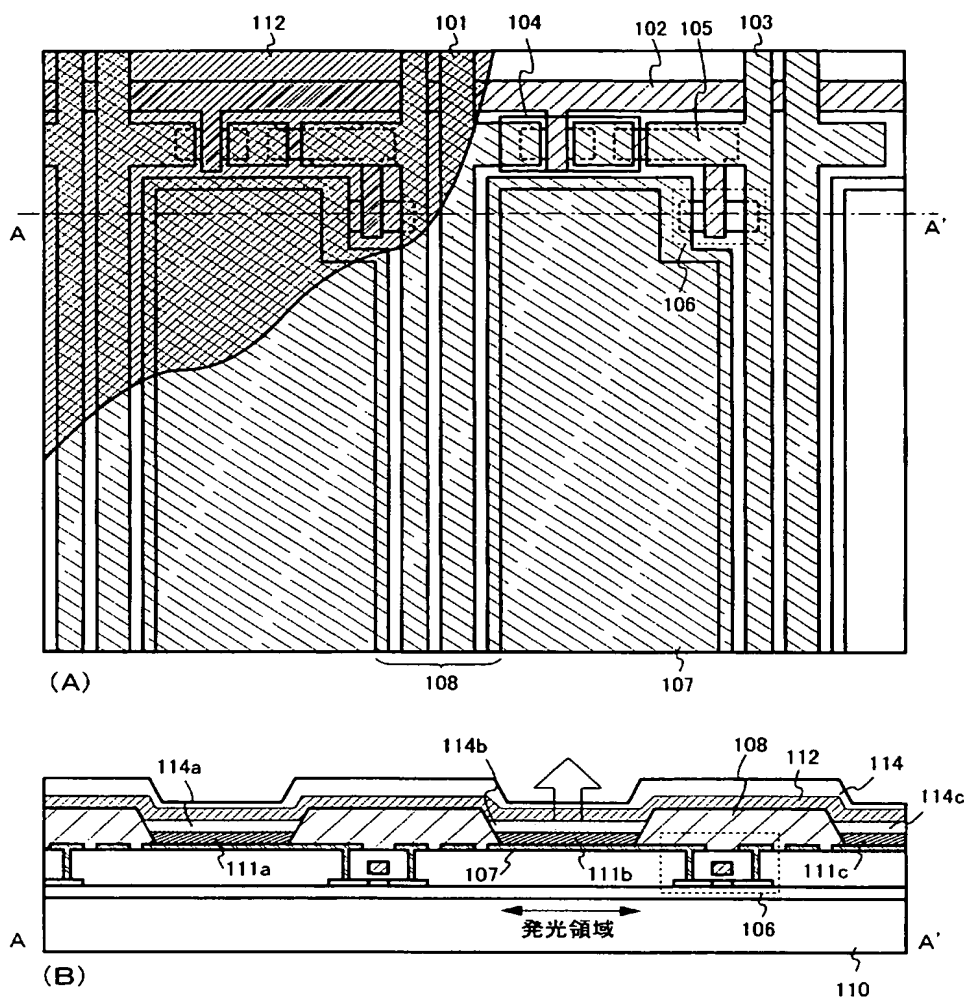


(8)

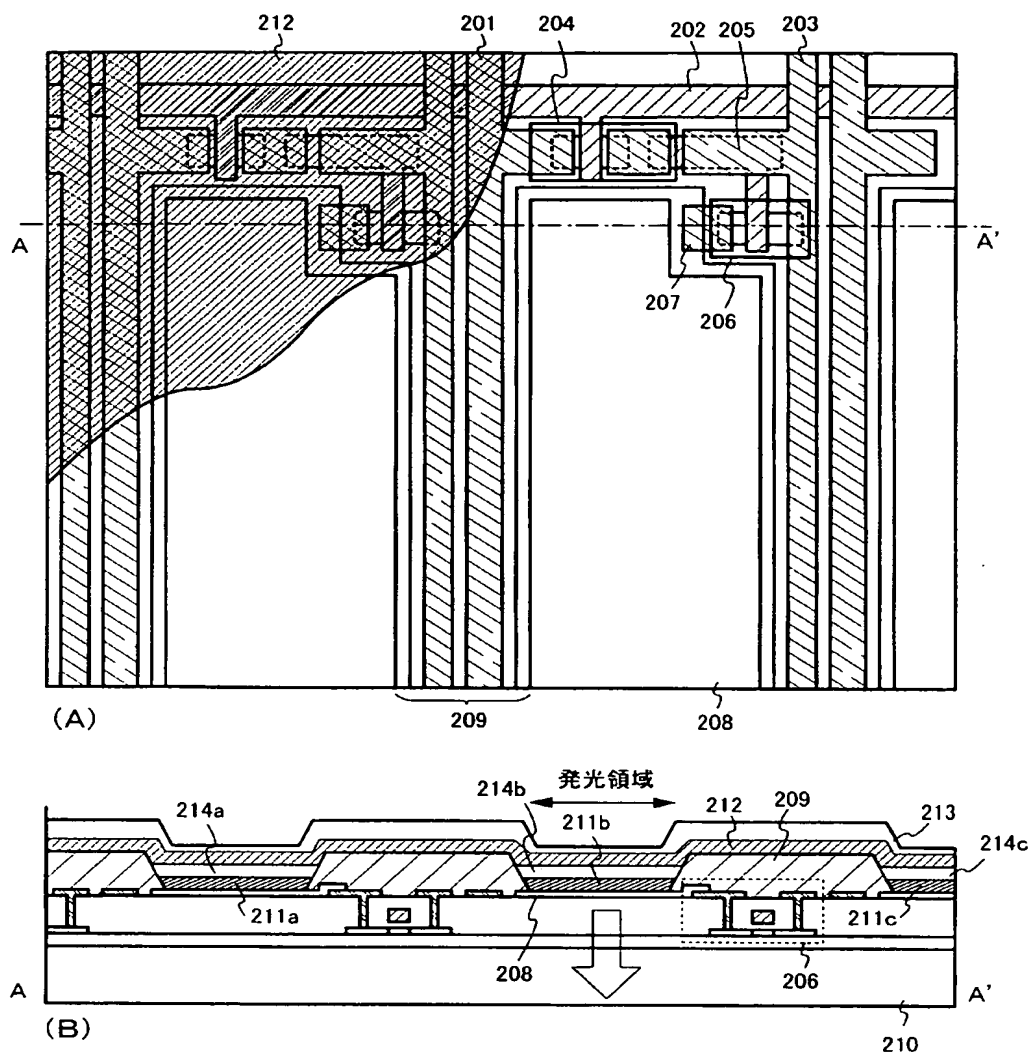


(9)

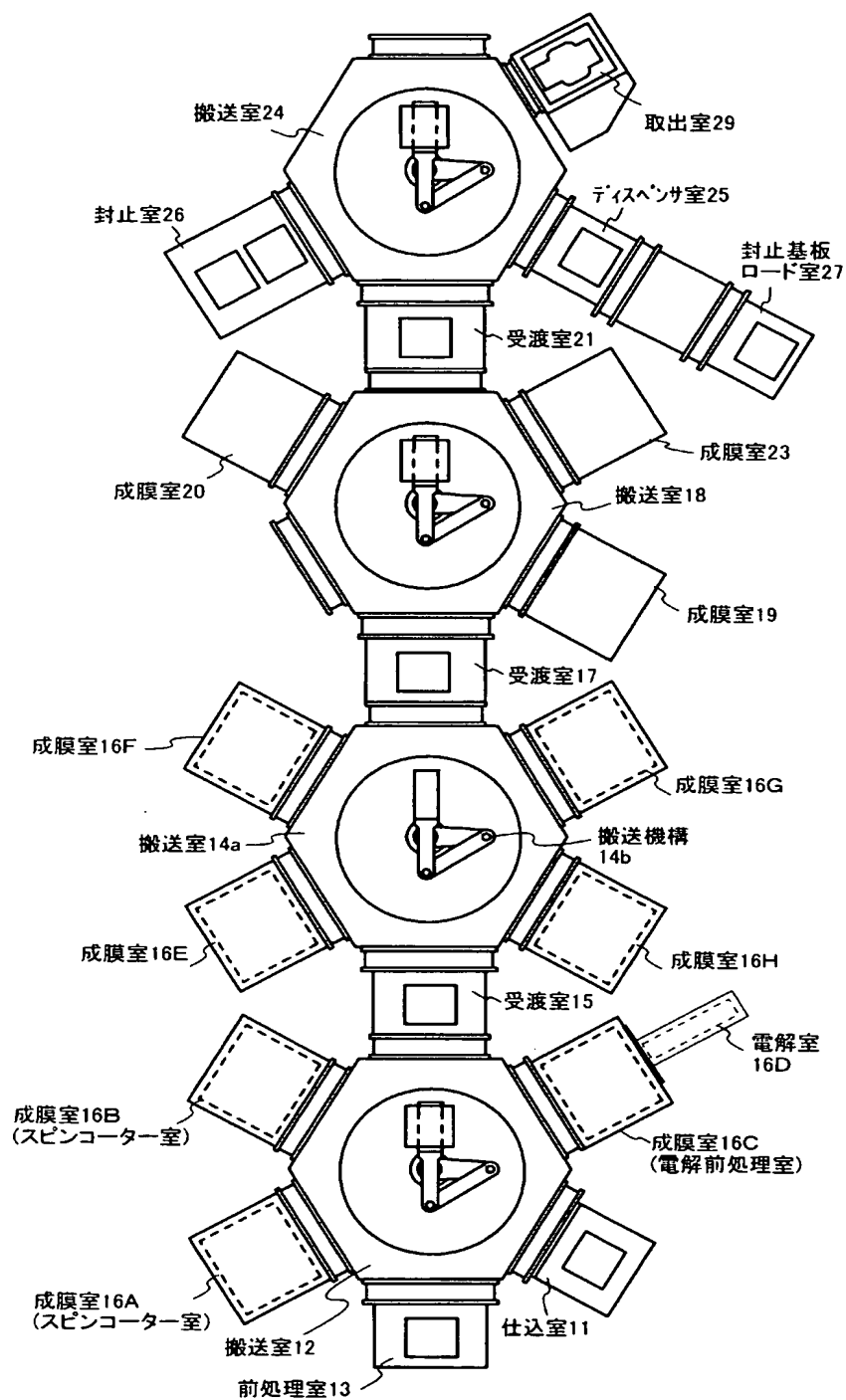
【図 2】



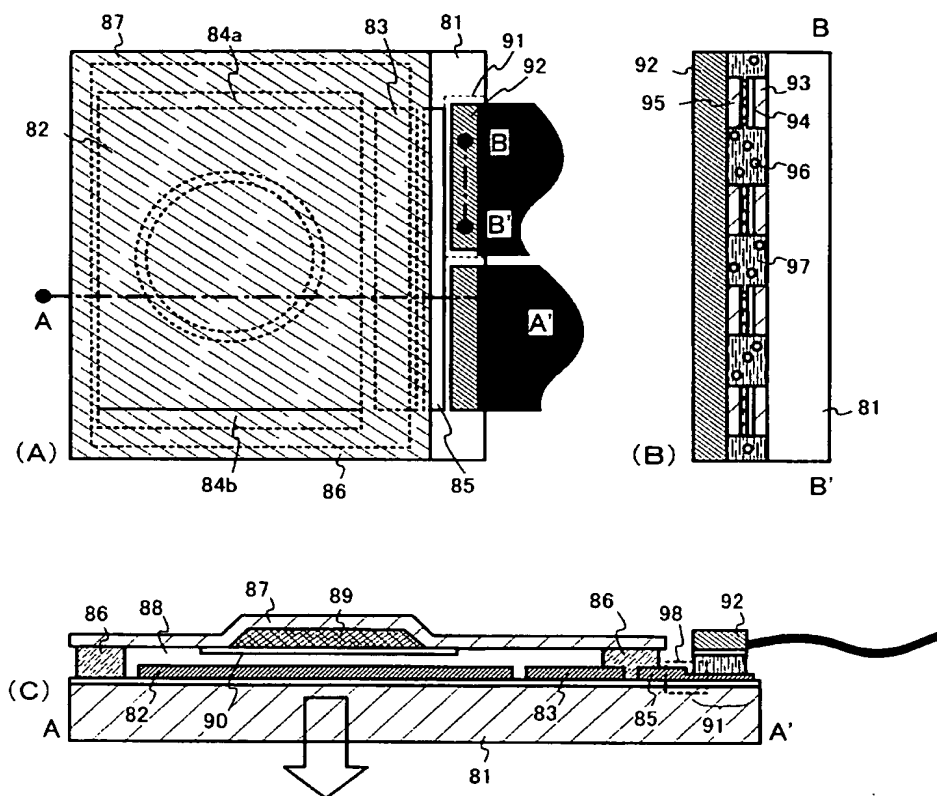
【図 3】



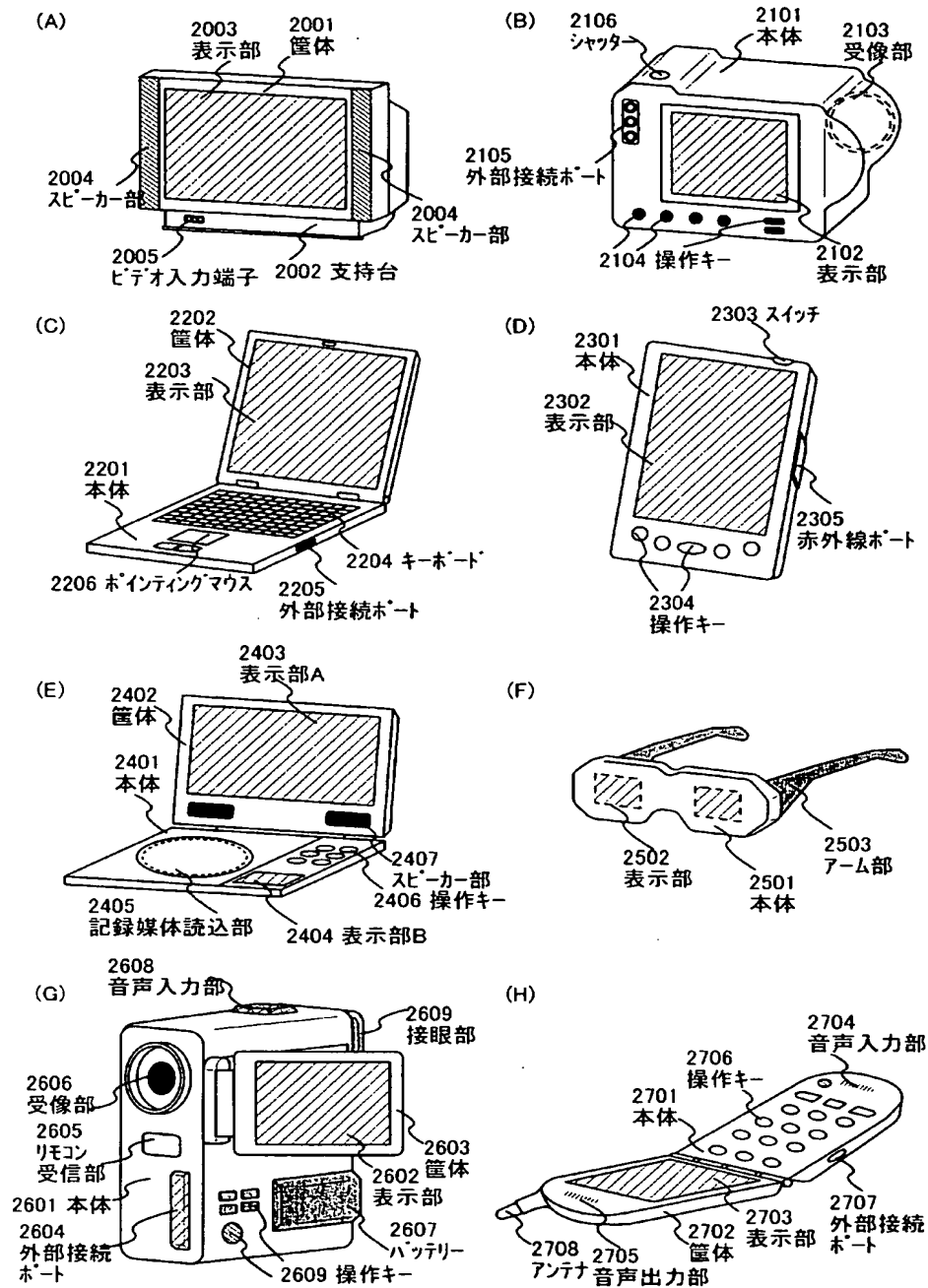
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリチオフェン誘導体を基本骨格とする有機化合物に可溶な共役高分子を、酸成分を含まない電子受容性有機分子によってドーピングして得られる化合物を正孔注入材料として用いることを特徴とする有機EL素子を提供する。

【解決手段】 ポリチオフェン誘導体を基本骨格とする有機化合物に可溶な共役高分子を、酸成分を含まないドーパントによって主鎖を酸化し、ドーピングされた該共役高分子を正孔注入層として用いることを特徴とする有機EL素子を提供する。当該高分子は有機溶媒に可溶であるため、撥水性の高い基板に対しても塗布によって成膜可能であり、アクティブマトリックス駆動による表示装置に不可欠な TFT 基板上などにも容易に成膜することができる。また、酸成分を含まないドーパントを用いるため、該正孔注入層に接する有機薄膜や電極に対する影響を最小限に抑制することを可能にする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 6 8 6 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 5 3 8 7 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

氏 名

株式会社半導体エネルギー研究所